

10.09.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 9月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-317635
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-317635]

出願人 ユニチカ株式会社
Applicant(s):
日本化薬株式会社

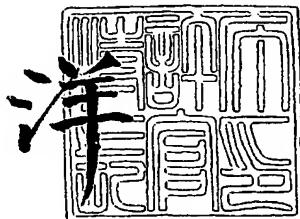
REC'D 28 OCT 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八月



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3092318

【書類名】 特許願
【整理番号】 P200300476
【提出日】 平成15年 9月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05K 1/03
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社 中央研究所
【氏名】 越後 良彰
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社 中央研究所
【氏名】 江口 寿史朗
【発明者】
【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社 中央研究所
【氏名】 繁田 朗
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合6-11-8
【氏名】 内田 誠
【発明者】
【住所又は居所】 群馬県安中市野殿1086
【氏名】 茂木 繁
【特許出願人】
【識別番号】 000004503
【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000004086
【氏名又は名称】 日本化薬株式会社
【代理人】
【識別番号】 100113859
【弁理士】
【氏名又は名称】 板垣 孝夫
【電話番号】 06-6532-4025
【選任した代理人】
【識別番号】 100068087
【弁理士】
【氏名又は名称】 森本 義弘
【電話番号】 06-6532-4025
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 200105
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

エポキシ樹脂組成物からなる接着層の両面に、絶縁層を形成する非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムがそれぞれ積層され、各フィルムの外表面には導体層が設けられており、前記接着層の両面に設けられた絶縁層の全体の厚みは $10\sim100\mu m$ であるとともに前記接着層の厚みの2~10倍であり、絶縁層同士の接着強度が $7.0N/cm$ 以上であることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板。

【請求項 2】

エポキシ樹脂組成物が、x) フェノール性水酸基含有ポリアミド、y) 芳香族系エポキシ樹脂、z) 硬化剤を含有することを特徴とする請求項1記載のフレキシブルプリント配線板用基板。

【請求項 3】

請求項1または2記載のフレキシブルプリント配線板用基板を製造するに際し、非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムであってその片面に導体層が積層された第1の絶縁層と、非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムであってその片面に導体層が積層された第2の絶縁層の少なくとも一方の絶縁層のフィルム面にエポキシ樹脂組成物からなるワニスを塗布して、前記第1、第2の絶縁層のフィルム面が向かい合うように積層し、加熱雾囲気下で圧着することを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板の製造方法。

【請求項 4】

請求項1または2記載のフレキシブルプリント配線板用基板を製造するに際し、絶縁層として非熱可塑性ポリイミド樹脂からなる厚み $5\sim50\mu m$ のフィルムであって、その片面に導体層が積層されたものを用い、絶縁層のフィルム面にエポキシ樹脂組成物からなるワニスを絶縁層の厚みの0.1~0.5倍となるように塗布して乾燥することにより接着層が形成された積層フィルムを作製し、この積層フィルムを2枚用いて接着層同士が向かい合うように積層し、加熱雾囲気下で圧着することを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板の製造方法。

【請求項 5】

エポキシ樹脂組成物として、x) フェノール性水酸基含有ポリアミド、y) 芳香族系エポキシ樹脂、z) 硬化剤を含有する樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項3または4記載のフレキシブルプリント配線板用基板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フレキシブルプリント配線板用基板及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブルプリント配線板用基板及びその製造方法に関し、特に、回路を形成した後にカールやねじれや反り等を生ずることがなく、しかも耐熱性、寸法安定性、電気的特性等に優れたフレキシブルプリント配線板用基板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フレキシブルプリント配線板用基板は、非熱可塑性ポリイミドフィルムからなる絶縁体と導体とをエポキシ樹脂、アクリル樹脂などの接着剤を介して貼り合わせて製造されており、絶縁体の片面に接着層を介して導体が設けられた3層構造の片面フレキシブルプリント配線板用基板（以下、「片面板」と称す。）と、絶縁体の両面に接着剤を介して導体が積層された5層構造の両面フレキシブルプリント配線板用基板（以下、「両面板」と称す。）とが知られている。

【0003】

しかしながら、このようなフレキシブルプリント配線板用基板は、片面板、両面板ともに、導体と絶縁体との間に接着層が存在するために、耐熱性、難燃性、電気的特性などが低下するという問題があった。また、導体にエッチングを施した際や、基板に何らかの熱処理を施した際の寸法変化率が大きく、その後の工程で支障をきたすという問題があった。

【0004】

このような問題を解決するために、片面板については、導体と絶縁体との間に接着層を存在させることなく、非熱可塑性ポリイミド系樹脂層を導体上に直接形成する方法が開示されている。（例えば、特開昭60-157286号公報、特開平1-245586号公報、特開平4-274382号公報、特開平8-250860号公報）

一方、両面板については、非熱可塑性ポリイミドフィルムと導体とを接着するために、熱圧着性を有する熱可塑性ポリイミドを接着層として用いることにより、上記問題を解決しようとする提案がなされている。（例えば、特開2000-103010号公報、特開2001-270033号公報、特開2001-270034号公報、特開2001-270035号公報、特開2001-270037号公報、特開2001-270039号公報）

しかしながら、この構成では、導体上に直接接しているのは非熱可塑性ポリイミドではなく熱可塑性のポリマーであるため、やはり基板に何らかの熱処理を施した際の寸法変化率が大きくなり、上記の問題を十分に解決できるものではなかった。

【特許文献1】特開昭60-157286号公報

【特許文献2】特開平1-245586号公報

【特許文献3】特開平4-274382号公報

【特許文献4】特開平8-250860号公報

【特許文献5】特開2000-103010号公報

【特許文献6】特開2001-270033号公報

【特許文献7】特開2001-270034号公報

【特許文献8】特開2001-270035号公報

【特許文献9】特開2001-270037号公報

【特許文献10】特開2001-270039号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記課題を解決し、回路形成や熱処理によるカール、ねじれ、反り等の発生を抑制でき、しかも、耐熱性、難燃性、寸法安定性、電気的特性等に優れた両面に導体を有

するフレキシブルプリント配線板用基板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は上記課題を解決するために銳意研究を行った結果、接着層を介在させることなく導体層上に直接に絶縁層を形成するとともに、絶縁層同士を特定の熱硬化性樹脂からなる接着層にて一体化することで上記課題が解決できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0007】

すなわち本発明は、エポキシ樹脂組成物からなる接着層の両面に、絶縁層を形成する非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムがそれぞれ積層され、各フィルムの外表面には導体層が設けられており、前記接着層の両面に設けられた絶縁層の全体の厚みは10~100μmであるとともに前記接着層の厚みの2~10倍であり、絶縁層同士の接着強度が7.0N/cm以上であることを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板を要旨とするものである。

【0008】

また、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板を製造するに際し、非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムであってその片面に導体層が積層された第1の絶縁層と、非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムであってその片面に導体層が積層された第2の絶縁層の少なくとも一方の絶縁層のフィルム面にエポキシ樹脂組成物からなるワニスを塗布して、前記第1、第2の絶縁層のフィルム面が向かい合うように積層し、加熱雰囲気下で圧着することを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板の製造方法を要旨とするものである。

【0009】

また、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板を製造するに際し、絶縁層として非熱可塑性ポリイミド樹脂からなる厚み5~50μmのフィルムであって、その片面に導体層が積層されたものを用い、絶縁層のフィルム面にエポキシ樹脂組成物からなるワニスを絶縁層の厚みの0.1~0.5倍となるように塗布して乾燥することにより接着層が形成された積層フィルムを作製し、この積層フィルムを2枚用いて接着層同士が向かい合うように積層し、加熱雰囲気下で圧着することを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板の製造方法を要旨とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば両面板のフレキシブルプリント配線板用基板において、導体層に接着層を設けることなく直接に絶縁層を形成し、絶縁層と絶縁層とを特定の接着層を介して一体化することで、耐熱性、難燃性、電気的特性に優れ、寸法安定性が良く、フレキシブルプリント配線板用基板として好適な絶縁層同士の接着強度が得られる。また、絶縁層と接着層の厚みを規定することで、電気絶縁性や絶縁層同士の接着性が良くなるだけでなく、寸法安定性やカール特性や繰り返しの屈曲耐性などの機械的特性がさらに向上し、回路形成のためのエッティング処理やその他の加熱処理を施してもカールやねじれや反りなどのない良好なフレキシブルプリント配線板用基板が実現できる。

【0011】

また、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板の製造方法によると、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板を容易に実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のフレキシブルプリント配線板用基板は、エポキシ樹脂組成物からなる接着層の両面に、絶縁層を形成する非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムがそれぞれ積層され、各フィルムの外表面には導体層が設けられている必要がある。このように接着層を介

在させることなく導体層に直接に絶縁層を形成することで、耐熱性、難燃性、電気的特性に優れ、高温雰囲気下においても寸法安定性の良いフレキシブルプリント配線板用基板が得られ、この基板にエッチングやその他の加熱処理を施しても、カールやねじれや反りの発生を抑制できる。また、絶縁層と絶縁層とを特定の接着層により一体化することで、フレキシブルプリント配線板用基板として好適な絶縁層同士の接着強度が得られる。具体的には、絶縁層同士の接着強度は、 7.0 N/cm 以上であることが必要であり、 10 N/cm 以上であることがより好ましい。絶縁層同士の接着強度が 7.0 N/cm 未満であると、フレキシブルプリント配線板用基板としての実用性を欠くものとなる。

【0013】

また、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板は、接着層の両面に設けられた絶縁層の全体の厚みが $10\sim100\mu\text{m}$ である必要があり、 $10\sim30\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。絶縁層の全体の厚みが $10\mu\text{m}$ 未満であると、電気絶縁性などが不十分となり、フレキシブルプリント配線板用基板としての信頼性が損なわれる。また、絶縁層の全体の厚みが $100\mu\text{m}$ を超えると、繰り返しの屈曲耐性を含むフレキシブルプリント配線板用基板としての機械的特性が損なわれる。

【0014】

また、絶縁層の全体の厚みは接着層の厚みの $2\sim10$ 倍である必要があり、 $2\sim5$ 倍であることが好ましい。絶縁層の全体の厚みが接着層の厚みの2倍未満であると、絶縁層の線膨張係数(CTE)が増加する傾向となり、寸法安定性が低下する。絶縁層の全体の厚みが接着層の厚みの10倍を超えると、絶縁層同士の接着強度が低下する。

【0015】

なお、接着層の両面に設けられる絶縁層は、全体として上記の範囲であれば特に限定されるものではないが、同じ厚みであることがカールやねじれや反りなどを防止するために好ましい。

【0016】

このように、絶縁層と接着層の厚みが特定の厚みを有することで、電気絶縁性や、繰り返しの屈曲耐性を含む機械的特性がより一層高まるだけでなく、寸法安定性がさらに向上するため、導体層に回路形成のためのエッチング処理を施したり、回路形成後の後工程における各種の加熱処理を施しても、カールやねじれや反りなどの発生をより一層抑制することができる。従って、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板は、良好に電子部品などを実装できるだけでなく、高度な実装密度が実現できる。

【0017】

フレキシブルプリント配線板用基板の絶縁層を形成するエポキシ樹脂組成物としては、x) フェノール性水酸基含有ポリアミド、y) 芳香族系エポキシ樹脂、z) 硬化剤を含有するものが好適に使用できる。このような構成の樹脂組成物を接着剤として用いることで、上述のように絶縁層同士の接着強度として 7.0 N/cm 以上と、高い接着強度が得られる。

【0018】

上記のように構成された本発明のフレキシブルプリント配線板用基板は、本発明の製造方法により得ることができる。

本発明における第1の製造方法を説明する。

【0019】

非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムであってその片面に導体層が積層された第1の絶縁層と、非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムであってその片面に導体層が積層された第2の絶縁層とを用いる。そして、第1、第2の絶縁層の少なくとも一方の絶縁層のフィルム面に、エポキシ樹脂組成物からなるワニスを塗布する。そして、第1、第2の絶縁層のフィルム面が向かい合うように積層し、加熱雰囲気下で圧着して一体化するものである。

【0020】

この方法においては、第1の絶縁層と第2の絶縁層とは、全体としての厚みが $10\sim1$

0.0 μmであればよく、各絶縁層の厚みは同じであっても異なっていてもよい。また、塗布するワニスの厚みは、乾燥後に得られる接着層の厚みに対して絶縁層全体の厚みが2～10倍となるとともに、絶縁層同士の接着強度として7.0 N/cm以上の値が得られるものであれば、特に限定されるものではない。

【0021】

ここで、フィルム面に塗布するワニスは、各絶縁層の少なくとも一方の側に塗布されていればよく、両方に塗布されていてもよい。ワニスを両方の絶縁層に塗布する場合には、その厚みは同じであってもよく、それぞれ異なる厚みであってもよい。

【0022】

次に、本発明における第2の製造方法について説明する。

絶縁層として非熱可塑性ポリイミド樹脂からなる厚み5～50 μmのフィルムの片面に導体層が積層されたものを用いる。フィルムの厚みが5 μm未満であると、電気絶縁性などが不十分となり、フレキシブルプリント配線板用基板としての信頼性が損なわれる。また、絶縁層の厚みが50 μmを超えると、繰り返しの屈曲耐性を含むフレキシブルプリント配線板用基板としての機械的特性が損なわれる。従って、フィルムの厚みが5～15 μmの範囲であることがより好ましい。

【0023】

次に、絶縁層のフィルム面にエポキシ樹脂組成物からなるワニスを絶縁層の厚みの0.1～0.5倍となるように塗布して乾燥し、接着層を構成して導体層／絶縁層／接着層からなる3層構造の積層フィルムを作製する。このとき、接着層の厚みが絶縁層の厚みの0.1倍未満であると、後述のように積層フィルム同士を貼り合わせたときに、絶縁層同士の十分な接着力が得られなくなり、接着層の厚みが絶縁層の厚みの0.5倍を超えると、絶縁層の線膨張係数(CTE)が増加する傾向となって、基板の寸法安定性が低下するだけでなく、繰り返しの屈曲耐性を含むフレキシブルプリント配線板用基板としての機械特性が損なわれる。

【0024】

そして、上記のように作製した3層構造の積層フィルムを2枚用いて、接着層同士が向かい合うように積層し、加熱雰囲気下で圧着して一体化することで、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板が得られる。

【0025】

上記した本発明における第1、第2の製造方法によると、本発明のフレキシブルプリント配線板用基板を容易に製造することができる。

なお、上記した製造方法において、ワニスを乾燥するときの温度は150℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましい。また、ワニスを塗布するに際しては、工業的には、コーティング機械として、ダイコータ、多層ダイコータ、グラビアコータ、コンマコータ、リバースロールコータ、ドクターブレードコータ等が使用できる。

【0026】

本発明のフレキシブルプリント配線板用基板の導体層を構成する導体としては、銅、アルミニウム、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タンクステン又はそれらの合金等の導電性材料からなる金属箔が挙げられ、銅箔が最も適している。

【0027】

導体層における絶縁層の形成面には、絶縁層との接着性を向上させるために化学的あるいは機械的な表面処理が施されていてもよい。化学的な表面処理としては、ニッケルメッキ、銅一亜鉛合金メッキ等のメッキ処理、アルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤等の表面処理剤による処理などが挙げられ、中でも、シランカップリング剤による表面処理が好ましい。シランカップリング剤としては、アミノ基を有するシランカップリング剤が好適に使用できる。一方、機械的な表面処理としては、粗面化処理などが挙げられる。

【0028】

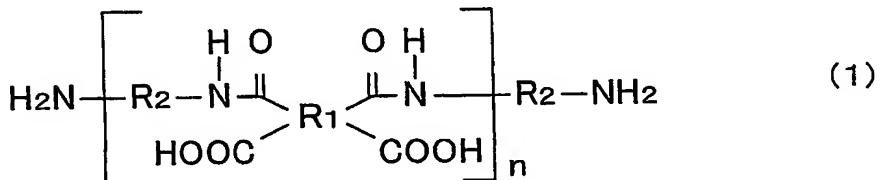
導体層の厚みは特に限定されるものではないが、5 μm以上30 μm以下のものが好ま

しい。

絶縁層は、非熱可塑性のポリイミド樹脂からなるフィルムであれば特に限定されるものではないが、熱機械特性分析装置（TMA）で測定したガラス転移温度が300℃以上の芳香族ポリイミドからなるフィルムが好ましい。このような熱特性を有する芳香族ポリイミドとしては、下記構造式（1）で示す構造を有するものがあげられる。

【0029】

【化1】



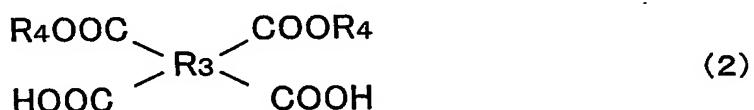
【0030】

ここで、R₁は4価の芳香族残基を表し、R₂は2価の芳香族残基を表す。

絶縁層を形成するフィルムには導体層が直接積層されているが、このようなフィルムは導体上にポリイミド前駆体溶液を塗工したのち、乾燥、熱硬化することにより製造することができる。ここで、ポリイミド前駆体とは、熱硬化したのち、上記した構造式（1）となるものであり、そのような化合物であれば如何なるものも用いることができる。ポリイミド前駆体としては、例えば、下記構造式（2）で示すポリアミック酸が挙げられる。ポリイミド前駆体溶液は、通常、ポリアミック酸と溶媒とからなる。

【0031】

【化2】



【0032】

ここで、R₃は4価の芳香族残基、R₄は水素原子又はアルキル基である。

ポリイミド前駆体溶液は、通常、ポリアミック酸と溶媒とを混合してなる。使用する溶媒としては、例えば、非プロトン性極性溶媒、エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物が挙げられる。

【0033】

非プロトン性極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルfosフォラアミド等が挙げられる。

【0034】

エーテル系化合物としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラヒドロ

フラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

【0035】

水溶性アルコール系化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-ブロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1, 2-ブロパンジオール、1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

【0036】

これらの溶媒は2種以上を混合して用いてもよい。これらの溶媒のうち、特に好ましい例としては、単独溶媒としてはN, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられ、また、混合溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミドとN-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンとメタノール、N-メチル-2-ピロリドンと2-メトキシエタノール等の組み合わせが挙げられる。

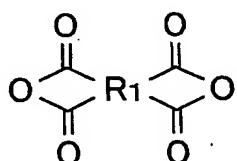
【0037】

次に、ポリイミド前駆体の製造方法について説明する。

まず、ポリアミック酸からなる溶液は、下記構造式(3)で示す芳香族テトラカルボン酸二無水物と、下記構造式(4)で示す芳香族ジアミンとを、上記した溶媒、例えば非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより製造できる。

【0038】

【化3】



(3)

【0039】

【化4】



(4)

【0040】

ここで、R₁は4価の芳香族残基を表し、R₂は2価の芳香族残基を表す。

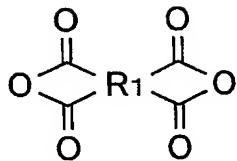
上記反応において、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの割合は、芳香族ジアミン1モルに対して芳香族テトラカルボン酸二無水物が1.03～0.97モルの範囲であることが好ましく、より好ましくは芳香族ジアミン1モルに対し芳香族テトラカルボン酸二無水物が1.01～0.99モルである。また、反応温度は、-30～60℃が好ましく、-20～40℃がより好ましい。

【0041】

上記反応において、モノマー及び溶媒の混合順序は特に制限はなく、いかなる順序でもよい。溶媒として混合溶媒を用いる場合は、個々の溶媒に別々のモノマーを溶解又は懸濁させておき、それらを混合し、攪拌下、所定の温度と時間で反応させることによっても、ポリアミック酸からなる溶液が得られる。このポリイミド樹脂前駆体の溶液は、2種類以上混合して用いることもできる。

【0042】

【化5】



(3)

【0043】

上記構造式(3)で示す芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 -ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 7 -ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 -ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 2 -ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2 -ビス(3, 4 -ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4, 9, 10 -テトラカルボキシペリレン、2, 2 -ビス[4-(3, 4 -ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 -ビス[4-(3, 4 -ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンの二無水物等が挙げられる。これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物は、2種類以上を混合して用いることができる。本発明においては、ピロメリット酸または3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸またはこれらの混合物が特に好適に使用できる。

【0044】

【化6】



(4)

【0045】

上記構造式(4)で示す芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、2, 2 -ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2 -ビス(アニリノ)エタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノベンゾエート、ジアミノジフェニルスルフイド、2, 2 -ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2, 2 -ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5 -ジアミノナフタレン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 4 -ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' -ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノアントラキノン、4, 4' -ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、1, 3 -ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4 -ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1, 5 -ビス(アニリノ)デカフルオロベンタン、1, 7 -ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプタン等が挙げられる。これらの芳香族ジアミンは、2種類以上を混合して用いることができる。本発明においては、p-フェニレンジアミン、または4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルまたはこれらの混合物が特に好ましい。

【0046】

本発明においては、ポリイミド前駆体溶液を製造する際、重合性不飽和結合を有するアミン、ジアミン、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸の誘導体を添加して、熱硬化時に橋かけ構造を形成させることができる。具体的には、マレイン酸、ナジック酸、テトラヒドロフタル酸、エチニルアニリン等が使用できる。

【0047】

なお、ポリイミド樹脂前駆体の合成条件、乾燥条件、その他の理由等により、ポリイミド樹脂前駆体中に部分的にイミド化されたものが存在していても特に支障はない。

また、これらのポリイミド樹脂前駆体の溶液を製造する際、上記溶媒に可溶なポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等、他の耐熱性樹脂を混合してもよい。さらに、接着性（密着性）向上やフィルム物性を向上させるため、シランカッププリン剤や各種界面活性剤を微量添加することもできる。

【0048】

本発明のフレキシブルプリント配線板用基板を構成する片面に導体が積層された非熱可塑性のポリイミド樹脂からなるフィルムは、以下の手順にて製造される。

上記したポリイミド前駆体溶液を導体上に塗布し、乾燥して前駆体層を形成し、さらに熱硬化してイミド化することで、非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムが形成される。具体的には、表面を粗面化した所定の厚みを有する導体上に、上記したポリイミド前駆体溶液を熱硬化後の膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上になるように塗布し、乾燥処理を施してポリイミド前駆体の被膜を形成する。乾燥温度は 200°C 以下であることが好ましく、 150°C 以下であることがより好ましい。次いで、 150°C 以上 500°C 以下の温度で熱処理を施すことで、前駆体の被膜を熱硬化してイミド化を完了する。それによって、片面に導体が積層された非熱可塑性のポリイミド樹脂からなるフィルムが得られる。

【0049】

ポリイミド前駆体溶液は、複数回に分けて塗布し、最後にこれらを熱硬化してもよい。また、2種類以上のポリイミド前駆体溶液を用いて2層以上のポリイミドからなるフィルムとしてもよい。なお、ここでは、ポリイミド前駆体として、ポリアミック酸について述べたが、他のポリイミド前駆体についても、同様にして片面に導体が積層された非熱可塑性のポリイミドフィルムが得られる。

【0050】

ポリイミド前駆体溶液を導体へ塗布するに際しては、工業的には、コーティング機械として、ダイコータ、多層ダイコータ、グラビアコータ、コンマコータ、リバースロールコータ、ドクタブレードコータ等が使用でき、塗布された前駆体を熱硬化する方法は、前駆体が塗布されて銅箔をロール状に巻き取った状態で不活性ガス雰囲気下に炉内で加熱する方法、製造ラインに加熱ゾーンを設ける方法等により行うことができる。

【0051】

上記のように作製されたポリイミドフィルムのフィルム面にエポキシ樹脂組成物よりも接着層を形成する。エポキシ樹脂組成物としては、特に限定されるものではないが、硬化後に動的粘弹性測定装置（DMA）で測定されたガラス転移点が 190°C 以上のものが好適に使用できる。

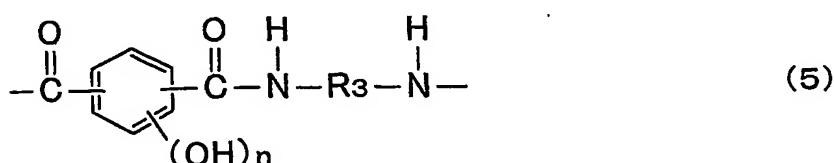
【0052】

このようなガラス転移点を有するエポキシ樹脂組成物は、x) フェノール性水酸基含有ポリアミド、y) 芳香族系エポキシ樹脂、z) 硬化剤を含有するものである。

エポキシ樹脂組成物を構成するx) フェノール性水酸基含有ポリアミドは、ポリアミドの分子構造中にフェノール性水酸基を持つものであれば特に制限はないが、下記構造式(5)で示すセグメントを持つ、フェノール性水酸基含有ポリアミドが好ましい。

【0053】

【化7】



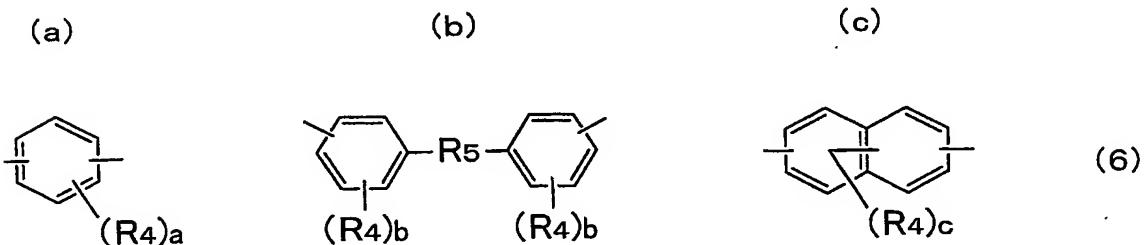
[0054]

式(5)中、 R_3 は2価の芳香族基を表し、nは平均置換基数であって1～4の整数を表す。

なお、式(5)のセグメントにおける $-R_3-$ 基として、下記式(6)で示す芳香族残基のうち一種以上を含有するのが好ましい。

[0055]

【化8】



[0056]

式(6)中、 R_4 は水素原子又はO、S、P、F、Siを含んでもよい炭素数0～6の置換基、 R_5 は直接結合又はO、N、S、P、F、Siを含んでもよい炭素数0～6で構成される結合を表し、a、b、cは平均置換基数であってa、bはそれぞれ0～4、cは0～6の整数を表す。

[0057]

また、フェノール性水酸基含有ポリアミドは、上記の芳香族ポリアミドセグメントの他に、エラストマーセグメントを有する、ゴム変性したフェノール性水酸基含有ポリアミドが特に好ましく、エラストマーとしてはポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体が好ましい。

[0058]

フェノール性水酸基含有ポリアミドは、通常、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸と芳香族ジアミン、場合により他の芳香族ジカルボン酸、末端カルボン酸ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）共重合体や、末端アミンポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）共重合体を、縮合剤を用いて反応することによって得られる。

[0059]

フェノール性水酸基含有ジカルボン酸の具体例としては、ヒドロキシイソフタル酸、ジヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸、ヒドロキシフタル酸や、ジヒドロキシフタル酸などが挙げられるが、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、4, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸が好ましく、5-ヒドロキシイソフタル酸が特に好ましい。

(0060)

芳香族ジアミンとしては、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノメチレン、ジアミノデュレン、ジアミノアゾベンゼン、ジアミノナフタレン等のベンゼン又はナフタレン系ジアミン；ジアミノビフェニル、ジアミノジメトキシビフェニル等のビフェニル系ジアミン；ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル等のフェニルエーテル系ジアミン；メチレンジアニリン、メチレンビス(メチルアニリン)、メチレンビス(ジメチルアニリン)、メチレンビス(メトキシアニリン)、メチレンビス(ジメトキシアニリン)、メチレンビス(エチルアニリン)、メチレンビス(ジエチルアニリン)、メチレンビス(エトキシアニリン)、メチレンビス(ジエトキシアニリン)、イソプロピリデンジアニリン、ヘキサフルオロイソプロピリデンジアニリン等のフェニルメタン系ジアミン；ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンニリン等のベンゾフェノン系ジアミン；ジアミノアントラキノン、ジアミノジフェニゾフェノン等のベンゾフェノン系ジアミン；

ルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシドや、ジアミノフルオレンなどが挙げられ、中でもフェニルエーテル系ジアミン又はフェニルメタン系ジアミンが好ましく、ジアミノジフェニルエーテル又はメチレンジアニリンが特に好ましい。

【0061】

他の芳香族ジカルボン酸の具体例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、オキシジ安息香酸、チオジ安息香酸、ジチオジ安息香酸、カルボニルジ安息香酸、スルホニルジ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、メチレンジ安息香酸、イソプロピリデンジ安息香酸や、ヘキサフルオロイソプロピリデンジ安息香酸などが挙げられ、中でもイソフタル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、オキシジ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましく、イソフタル酸が特に好ましい。これらのジカルボン酸を用いる場合には、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸に対して95モル%以下で併用するのが好ましい。

【0062】

末端カルボン酸ポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）共重合体の具体例としては、ハイカーチTポリマー（宇部興産社製）が挙げられ、中でもCTBN-1300×8が好ましい。

【0063】

末端アミンポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）共重合体の具体例としては、ハイカーチTポリマー（宇部興産社製）としてATBN-1300×16が挙げられる。

末端カルボン酸または末端アミンポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）共重合体を用いる場合には、得られるゴム変性したフェノール性水酸基含有ポリアミドに対して20～80質量%となる様、調製するのが好ましい。カルボン酸化合物は、使用する芳香族ジアミン1.0モルに対して、0.9～1.1モルの範囲であることが好ましい。

【0064】

縮合剤の具体例としては、例えば特許第1957919号に記載されている、亜リン酸エステル類が挙げられる。縮合反応は、通常、これらの縮合剤の存在下で、必要により不活性溶媒中で、更に亜リン酸エステルと3級アミンとを添加して、芳香族ジアミン成分とジカルボン酸成分とを反応させて行う。

【0065】

亜リン酸エステルの具体例としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリーo-トリル、亜リン酸ジ-o-トリル、亜リン酸トリーm-トリル、亜リン酸トリー-p-トリル、亜リン酸ジ-p-トリル、亜リン酸ジ-p-クロロフェニル、亜リン酸トリー-p-クロロフェニル、亜リン酸ジ-p-クロロフェニル等が挙げることができ、これらは2種以上を混合することもできるが、亜リン酸トリフェニルが特に好ましい。亜リン酸エステルの使用量は、芳香族ジアミン化合物1.0モルに対して、通常1.0～3.0モル、好ましくは1.5～2.5モルである。

【0066】

亜リン酸エステルと共に使用する3級アミンとしては、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,4-ールチジンなどのピリジン誘導体を例示することができ、その使用量は、使用するジアミン化合物1.0モルに対して、通常1.0～4.0モル、好ましくは2.0～3.0モルである。

【0067】

上記した縮合反応は、不活性溶媒中で行うのが一般的であり、不活性溶媒とは亜リン酸エステルと実質的に反応せず、かつ上記芳香族ジアミン化合物と上記ジカルボン酸とを良好に溶解させる性質を有するほか、反応生成物であるポリアミドに対する良溶媒であることが望ましい。この様な溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルイミダゾリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジンのような非プロトン性極性溶媒、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒、テトラヒドロフラン

、ジグライム、ジオキサンや、トリオキサンなど、またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。特に上記した3級アミンを兼ねてピリジン単独、またはピリジンとN-メチル-2-ピロリドンとからなる混合溶媒が好ましい。これら溶媒の使用量は、芳香族ジアミン化合物0.1モルに対して、通常は500ml以下、好ましくは50~300mlである。

【0068】

重合度の大きいポリアミドを得るには、上記亜リン酸エステル、3級アミンと、不活性溶媒の他に、塩化リチウム、塩化カルシウムなどの無機塩類を添加することが好ましい。その添加量は使用するジアミン化合物1.0モルに対して、通常0.1~2.0モル、好ましくは0.2~1.0モルである。

【0069】

フェノール性水酸基含有ポリアミドの製造方法をより具体的に説明する。まず、3級アミンを含む有機溶媒中に必要により無機塩類を添加し、その後、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸と、場合により他のジカルボン酸を仕込み、更に仕込んだジカルボン酸成分100モル%に対して50~200モル%の芳香族ジアミンを添加し、次いで窒素などの不活性雰囲気下で加熱攪拌しながら、亜リン酸エステルを滴下し、反応させることによりフェノール性水酸基含有ポリアミドを得ることができる。この後、場合によっては、末端カルボン酸または末端アミンポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体を、直接または有機溶媒で希釈した溶液を滴下し、反応させることによりゴム変性したフェノール性水酸基含有ポリアミドを得ることができる。反応温度は、通常は30~180℃、好ましくは80~130℃である。反応時間は、通常は30分~24時間、好ましくは1~10時間である。

【0070】

反応終了後、反応混合物を水やメタノールなどの非溶媒中に投じて重合体を分離した後、再沈殿法等によって精製を行って副生成物や無機塩類などを除去することにより、フェノール性水酸基含有ポリアミドを得ることができる。

【0071】

エポキシ樹脂組成物を構成するy) 芳香族系エポキシ樹脂としては、1分子中にエポキシ基を2個以上有する芳香族化合物であるならば特に制限はなく、具体的にはノボラック型エポキシ樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられ、ビフェニル骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。ビフェニル骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、NC-3000、NC-3000H(いずれも日本化薬社製)などが挙げられる。

【0072】

エポキシ樹脂組成物を構成するz) 硬化剤としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、トリフェニルメタン及びこれらの変性物、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、アニジン誘導体などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

硬化剤の使用量は、x) フェノール性水酸基含有ポリアミドが、全硬化剤中に占める割合として通常20質量%以上、好ましくは30質量%以上であり、かつy) 芳香族系エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、ポリアミド中のフェノール性水酸基および硬化剤の官能基の総量が0.7~1.2当量となる様にするのが好ましい。エポキシ基1当量に対して、フェノール性水酸基および硬化剤の官能基の総量が0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られ

ない恐れがある。

【0074】

エポキシ樹脂組成物には、x) フェノール性水酸基含有ポリアミド、y) 芳香族系エポキシ樹脂と、z) 硬化剤の他に、硬化促進剤等が併用されていてもよい。

硬化促進剤の具体例としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル) フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0) ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスфин等のホスфин類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100質量部に対して0.1~5.0質量部が必要に応じ用いられる。

【0075】

これら接着層としてのエポキシ樹脂組成物の調製方法をより具体的に説明する。まず、エポキシ樹脂組成物中の構成成分を溶解、及び/又は凝集無しに分散し得る溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素、γ-ブチルラクトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロペタノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等の溶剤に芳香族系エポキシ樹脂、硬化剤を添加溶解し、その後、フェノール性水酸基含有ポリアミドを添加して溶解させる。さらに、必要により硬化促進剤を溶解及び/又は分散させることによりエポキシ樹脂組成物からなるワニスを得ることができる。なお、溶剤は溶解性等の点から非プロトン性極性溶媒が好適に使用される。また、これらの溶剤は単独でも2種以上を併用してもよい。

【0076】

ワニス調製時の温度は特に限定されるものではないが、通常0~70℃の範囲、好ましくは20~40℃の範囲である。70℃以上の高温では溶剤が揮発し易くなり濃度管理に注意が必要となる他、エポキシ樹脂とフェノール性水酸基含有ポリアミドや硬化剤との反応が促進される場合もあり好ましくない。また、0℃以下の温度では粘度上昇が大きくワニス中の固形分濃度が制限されることになる。

【0077】

ワニス中の溶剤を除くエポキシ樹脂、フェノール性水酸基含有ポリアミド、硬化剤等の固形分濃度は特に限定されるものではないが、通常、総計で5~75質量%の範囲、好ましくは10~50質量%の範囲である。また、調製に要する時間に特に制限はなく、各組成成分が均一に溶解及び/又は分散される範囲で任意に選択される。

【0078】

実施例

次に実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、各種物性値の測定方法および原料は、次のとおりである。

[1]測定方法

(1) 接着強度 (N/cm) : 基板における絶縁層同士の接着力を、テンションテスター(インテスコ社製、精密万能材料試験機2020型)を用いて測定した。測定に際しては、基板を幅10mm、長さ100mmに切断して試験片を作製し、粘着剤が両面に塗布された両面粘着テープを用いて、試験片の一方の導体層面をアルミニウム板に固定した。そして、アルミニウム板に固定されていない側における導体層が設けられた絶縁層を180°方向に50mm/分間の速度で引っ張り、他方の絶縁層から剥離して接着強度を求めた。

(2) 線膨張係数 [CTE] (ppm) 及びガラス転移温度 [Tg] (℃) : 作製した基板を塩化第二鉄水溶液中に浸漬し、導体層である銅箔を塩化第二鉄水溶液によって全面エ

ッティングし、基板から導体層を全て除去した。エッチング後に得られた絶縁層の線膨張係数及びガラス転移温度 T_g をサーモメカニカルアナライザー（TMA：TAインスツルメント社製、TMA 2940型）を用いて求めた。

(3) 寸法変化率(%)：幅10mm、長さ200mmの試験片を作成し、この試験片を塩化第二鉄水溶液中に浸漬して導体層である銅箔を全面エッチングし、基板から導体層を全て除去した。そして、エッチング前に測定した試験片の寸法と、エッチング後および工場で得た寸法との差を算出し、その値を T_g で除して求めた。なお、試験片の寸法測定は、デジタル読取顕微鏡（日本光器社製、NRM-D-2XZ型）を用いて行った。

(4) カール特性：縦100mm、横100mmの大きさの試験片を作製し、エッチング処理を施していない試験片、塩化第二鉄水溶液中に浸漬して導体層である銅箔を全面エッチングして基板から導体層を全て除去した試験片、前記のエッチング処理後に $150^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の加熱処理を行った後の試験片の寸法とから、寸法変化率を求めた。なお、試験片の寸法測定は、デジタル読取顕微鏡（日本光器社製、NRM-D-2XZ型）を用いて行った。

【0079】

- ◎：80mm以上
- ：50mm以上80mm未満
- △：20mm以上50mm未満
- ×：20mm未満

(5) 耐折強さ：繰り返しの屈曲耐性の指標となるものであり、JIS C-5016に記載の方法に準じて、折り曲げ面の耐折強さを曲率半径0.8mmで測定し、以下のように評価した。

【0080】

- ：400回以上
- △：200～399回
- ×：0～199回

[2] 原料

測定に先立ち、絶縁層を形成する非熱可塑性ポリイミド前駆体溶液の合成と、接着層を形成するためのフェノール性水酸基含有ポリアミドおよびエポキシ樹脂組成物の調製を行った。なお、以下の説明において使用した用語は、以下のとおりである。

(反応成分)

- BPDA：3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- PMDA：ピロメリット酸二無水物
- ODA：4, 4' - オキシジアニリン
- PDA：p-フェニレンジアミン

(溶媒)

- DMAc：N, N-ジメチルアセトアミド
- NMP：N-メチル-2-ピロリドン

A. ポリイミド前駆体溶液aの合成

三つ口フラスコに窒素ガス気流下で、ODA 30.03g (0.15mol)、PDA 91.92g (0.85mol)、DMAc 2330g 及びNMP 999g を採取し、このフラスコを氷水中に入れて、内容物を30分間攪拌した。次いで、BPDA 294.2g (1.00mol) を加え、40℃の湯浴中で1時間攪拌を行い、ポリアミック酸からなる均一な溶液を得た。これをポリイミド前駆体溶液aと称す。

B. ポリイミド前駆体溶液bの合成

三つ口フラスコに窒素ガス気流下で、BPDA 18.38g (62.5mmol) を採取し、DMAc 122.5g を加えて溶解した。これにPDA 6.62g (61.2mmol) とNMP 52.5g とを加えて室温で一夜間攪拌し、固形分濃度12.5質量%のポリアミック酸からなる均一な溶液を得た。これをポリイミド前駆体溶液bと称す。

C. フェノール性水酸基含有ポリアミドの合成

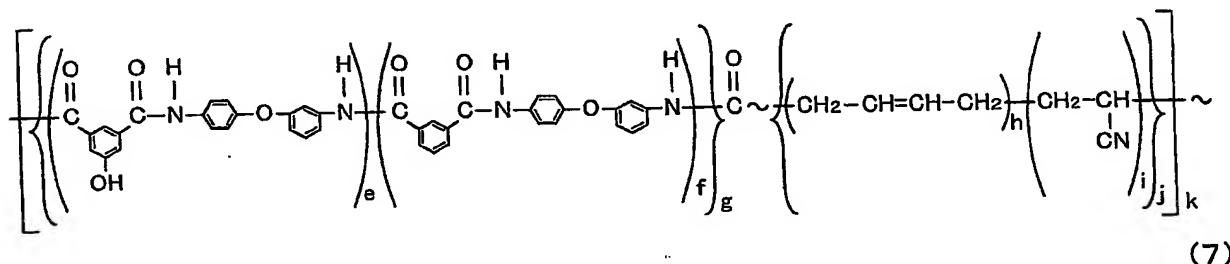
温度計、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入口、攪拌装置のついた500mLの反応器に、N-メチル-2-ピロリドン224.3gと、ピリジン22.50gを仕込み、乾燥窒素を流し攪拌しながら、5-ヒドロキシイソフタル酸2.325g(0.0128モル)、イソフタル酸12.650g(0.0761モル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.130g(0.1005モル)と、塩化リチウム1.90gを加えた後、反応器内が95℃になるまで徐々に加熱して、固体分を溶解した。その後、反応器内を攪拌して95℃に保ち、亜リン酸トリフェニル48.75gを2時間で滴下し、さらに2時間反応させた。その後、95℃に保ち、CTBN-1300×8(宇部興産社製)31.50g(0.0088モル)をN-メチル-2-ピロリドン31.50gに溶解させた溶液を30分で滴下し、さらに2時間反応させた。

【0081】

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら徐々に蒸留水120gを加えた後、2,000mL容器に蒸留水1,000gを仕込み、激しく攪拌しながら、前記溶液を加え、生成物を析出させた。析出物を濾過した後、1,000mLの反応容器にメタノール300gと蒸留水200gを仕込み、攪拌しながら、前記析出物を徐々に加え、60℃に昇温後、2時間攪拌洗浄し、室温まで冷却した後、濾過した。その後更に、1,00℃に昇温後、2時間攪拌洗浄し、室温まで冷却した後、濾過し、乾燥して下記式(7)で表すゴム変性したフェノール性水酸基含有ポリアミドを得た。

【0082】

【化9】



【0083】

得られたゴム変性したフェノール性水酸基含有ポリアミドの量は62g、対数粘度は0.47dl/g(ジメチルアセトアミド溶液、30℃)であり、式(7)中、e、f、g、h、i、j、kは平均重合度であってe:f=1:6、重量平均分子量は40,000であった。

D. エポキシ樹脂組成物の調製

攪拌装置、冷却管を具備した2L容器にメチルエチルケトン320質量部、N-メチル-2-ピロリドン80質量部から成る混合溶媒に、y)エポキシ樹脂NC-3000H(日本化薬社製、エポキシ当量289g/eq、軟化点58℃、p=2.5)60質量部と、z)フェノールアルキル樹脂(商品名ザイロックXLC-3L、三井化学社製、水酸基当量173g/eq)28.5質量部を添加し、30℃の温度で1時間を要し完全に溶解させた。次いで、上記C.と同様にして得られたゴム変性された、x)フェノール性水酸基含有ポリアミド210質量部を4分割し、15分毎に添加した後、更に30℃の温度で4時間をして攪拌下にて溶解させた。次いで、硬化促進剤としてイミダゾール誘導体(2PHZ-PW、四国化成社製)1.2質量部を添加し、1時間充分に分散させ、本発明で用いられるエポキシ樹脂組成物を得た。

実施例1

電気分解によって得られた厚み18μmの銅箔を金属枠に固定し、この銅箔上に上記ポリイミド前駆体溶液aを熱硬化後の被膜の厚みが7μmになるようにバーコータによって塗布し、130℃で10分間乾燥した。次いで、100℃から360℃まで2時間かけて

昇温した後、360℃で2時間熱処理し、ポリイミド前駆体を熱硬化させてイミド化し、銅箔が積層されたポリイミドフィルムを得た。

【0084】

次にこの銅箔が積層されたポリイミドフィルムのフィルム面に、上記のように作製したエポキシ樹脂組成物からなるワニスをクリアランスが $20\mu m$ のアプリケータを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥し、B-ステージ化された厚み $3\mu m$ のエポキシ樹脂組成物よりなる接着層を形成した。そして、導体層／絶縁層／接着層からなる3層構造の積層物となるよう接着層を形成した。そして、導体層／絶縁層／接着層からなる3層構造の積層物よりなる接着層を形成した。そして、導体層／絶縁層／接着層からなる3層構造の積層物よりなる接着層を形成した。そして、導体層／絶縁層／接着層からなる3層構造の積層物よりなる接着層を形成した。

【0085】

得られた導体層／絶縁層／接着層／絶縁層／導体層の5層構造の積層フィルムは、導体層の厚みが $18\mu m$ 、両側に設けられた絶縁層の全体の厚みが $14\mu m$ 、接着層の厚みが $6\mu m$ であり、全体の厚みが $56\mu m$ であった。

【0086】

このフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

【0087】

【表1】

	絶縁層		接着層 厚み (μm)	FP基板 厚み (μm)	絶縁層同士の 接着強度 (N/cm)	CTE (ppm)	寸法変化率(%)		カール特性		耐折性
	全体の厚み (μm)	T _B (°C)					エッチング後	150°C × 30分後	エッチング前	片面 エッチング後	
実施例1	7	14	368	6	56	8.8	23	0	0.02	○	○
実施例2	7	14	>400	6	56	7.0	18	+0.02	+0.03	○	○
実施例3	7	14	366	6	56	9.8	25	-0.01	+0.01	○	○
実施例4	7	14	>400	6	56	7.8	20	+0.01	+0.02	○	○
実施例5	14	28	>400	6	70	8.8	17	+0.04	+0.04	○	○
実施例6	14	28	>400	14	78	7.8	23	0	+0.01	○	○
比較例1	14	28	370	2	66	0.98	18	+0.01	+0.01	○	○
比較例2	7	14	365	14	64	7.8	30	-0.08	-0.06	×	×
比較例3	7	14	>400	14	64	7.8	26	-0.05	-0.04	△	△

CTE: 線膨張係数
FP基板: フレキシブルプリント配線板用基板

【0088】

実施例2

特許2004-3092318

実施例1で用いたポリイミド前駆体溶液aに代えてポリイミド前駆体溶液bを用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $56\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0089】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

実施例3

実施例1で用いたエポキシ樹脂組成物aに代えてエポキシ樹脂組成物bを用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $56\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0090】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

実施例4

実施例1で用いたポリイミド前駆体溶液aに代えてポリイミド前駆体溶液bを用いるとともに、エポキシ樹脂組成物aに代えてエポキシ樹脂組成物bを用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $56\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0091】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

実施例5

実施例1で用いたポリイミド前駆体溶液aに代えてポリイミド前駆体溶液bを用い、3層構造の積層フィルムにおける絶縁層の厚みを $14\mu\text{m}$ とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $70\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0092】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

実施例6

実施例1で用いたポリイミド前駆体溶液aに代えてポリイミド前駆体溶液bを用い、3層構造の積層フィルムにおける絶縁層の厚みを $14\mu\text{m}$ とした。また、エポキシ樹脂組成物aをエポキシ樹脂組成物bに変えるとともに、3層構造の積層フィルムにおける絶縁層の厚みを $7\mu\text{m}$ とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $78\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0093】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

実施例1～6は、いずれも片面に導体層が設けられた絶縁層のフィルム面同士を特定の接着層にて一体化し、しかも絶縁層の厚みが本発明の範囲であったため、絶縁層同士の接着強度に優れたものであった。また、CTEや寸法変化率が小さく寸法安定性に優れており、カール特性や耐折性にも優れたフレキシブルプリント配線板用基板が得られた。

比較例1

3層構造の積層フィルムにおける絶縁層の厚みを $14\mu\text{m}$ とするとともに接着層の厚みを $1\mu\text{m}$ とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $66\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0094】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

比較例2

3層構造の積層フィルムにおける接着層の厚みを $7\mu\text{m}$ とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $64\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0095】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

比較例3

実施例1で用いたエポキシ樹脂組成物aに代えてエポキシ樹脂組成物bを用い、3層構造の積層フィルムにおける接着層の厚みを $7\mu\text{m}$ とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にして、厚みが $64\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板を得た。

【0096】

得られたフレキシブルプリント配線板用基板の物性などを表1に示す。

比較例1は、接着層に対する絶縁層の厚みの比率が高すぎたため絶縁層同士の接着強度が低くなり、本発明における絶縁層同士の接着強度が得られなかった。

【0097】

比較例2、3は、接着層に対する絶縁層の厚みの比率が低すぎたため、寸法安定性、カール特性、耐折性に劣るものとなった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 回路を形成しても、カール、ねじれ、反り等の発生を抑制でき、しかも、耐熱性、難燃性、寸法安定性、層間の接着性、電気的特性等に優れた両面板のフレキシブルプリント配線板用基板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂組成物からなる接着層の両面に、絶縁層を形成する非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルムがそれぞれ積層されており、各フィルムの外表面には導体層が設けられている。接着層の両面に設けられた両方の絶縁層の全体の厚みは10～100 μ mであるとともに接着層の厚みの2～10倍である。絶縁層同士の接着強度は7.0N/cm以上である。

【選択図】なし

特願 2003-317635

出願人履歴情報

識別番号

[000004503]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月 7日

新規登録

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

ユニチカ株式会社

特願 2003-317635

出願人履歴情報

識別番号 [000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
氏名 日本化薬株式会社